

(54) CATALYST USED FOR PRODUCTION OF KETONE FROM OLEFIN AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(11) JP-B-47-8046

(43) Publication Date: March 8, 1972

(19) JP

(21) Appln. No. 43-73071

(22) Filing Date: October 7, 1968

(71) Applicants: STAMICARBON NAHMNOHZEY FENNOTESHAP (Phonetic translation)

(72) Inventors: *Jiron Wilhelm Jeuse* (Phonetic translation)

[Claim 1]

A catalyst used for producing a ketone from an olefin using oxygen and steam, characterized in that the catalyst comprising a molybdenum oxide and a tin oxide and particles of the catalyst are uniformly dispersed on a support material, the diameter of the particles of the tin oxide being 50 angstrom or less.

①Int.Cl.

②日本分類

日本国特許庁

⑩特許出願公告

B 01 j
C 07 c

13 (9) G 113

16 A 5

16 B 541.1

⑩特許公報

昭47-8046

④公告 昭和47年(1972)3月8日

発明の数 2

(全10頁)

1

2

④オレフィンからケトンを製するための触媒とその触媒の製法

①特 願 昭43-78071

②出 願 昭43(1968)10月7日 5

優先権主張 ③1967年10月7日④オランダ国⑤6713663

③1968年2月10日⑤オランダ国⑥6801921

⑦発 明 者 ジロン・ウィルヘルム・ジュウス 10
オランダ国シッタード・リークス
ウエグ・セツト158⑧出 願 人 スタミカーボン・ナームローゼエ・
フエンノートシャップ
オランダ国ヘールレン・バン・デ 15
ル・メーゼンストラート2

代 理 人 弁理士 飯田治躬 外1名

発明の詳細な説明

この発明はオレフィンからケトンを製するため 20
の触媒と、その触媒の製造法と、オレフィンから
その触媒を用いてケトンを製する方法に関する。

アルデヒド、ケトンおよび酸を形成する触媒を
用いることによつてオレフィンを酸化することが
出来ることは周知である。触媒が低温に於ても活 25
性であれば、蒸気があると平衡がケトンの形成に
都合よくなる。

触媒の活動度はその触媒の化学組成によつての
みきまるものではなくして、その触媒の表面の性
質によつてもきまるものであり、この発明は後に 30
説明するような特性の特種の触媒を使用しようとするものである。

この発明は酸素と蒸気とを用いてオレフィンから
ケトンを製造するための触媒に関するものであ
つて、その触媒はモリブデンの酸化物とスズの酸 35
化物とから成るもので、前記スズの酸化物は直径
50 Å以下の粒子または大部分がそのような直径
のものとして支持物質上に均等に分布されるので

ある。

この発明による触媒はスズ・イオンを含有する
水溶液に微細に分割された熱安定触媒支持物質と
前記溶液中で水酸基イオンを得ることのできる物
質とを懸濁し、水酸基イオンを溶液中で得る速度
を沈殿処理中を通じて低速に制御し、沈殿物が特
定の担体上に形成されて溶液中に形成することの
ないようにし、攪拌を制御して水酸基イオンの濃
度を溶液全体について均等にし、次いで負荷支持
物質のサスペンションにモリブデンの塩を加え、
最終負荷触媒支持物質を液体から分離し、分離し
た触媒を乾燥しカ焼することから成る方法によつ
て製する。

前記溶液中に水酸基イオンを均等にしかも徐々
に形成させるには、たとえば熱安定触媒支持物質
のサスペンションに尿素を添加し、次で所望酸化
物が所望量支持物質に均等に分布して付着するま
でその溶液をはげしくかきまぜながら加熱してお
こなり。

尿素を用いずに水酸基イオンを形成し、酸化物
を徐々に沈降するには、亜硝酸ナトリウムまたは
ヘキサメチレンジアミンのように水酸基イオンを
ゆつくりと放出する任意の化合物を使用すること
ができる。

この発明による方法を次のものを製する場合に
ついて説明する。すなわち

I アセトン(プロパノン)をプロペンから製す
る場合で、比較例としてこの発明によつて製し
た触媒をも含めて、5種類の異なつた触媒の選
択性を示す。

II メチルエチルケトン(ブタノン)を比較例を
挙げてブテンから製する場合

I プロペンからアセトンの製造

この発明の利益を説明するために、空気と蒸気
との混合気中のプロピレンを数多の温度で触媒上
を通した。かくして得た反応生成物を分析して得
たアセトンの収量を調べた。

A、B、C、D、Eとして示した触媒を下記の

3

ようにして製した。

触媒AないしCでは、二酸化スズの大粒子を用いた。二酸化スズの小粒子をつけそれを安定させる不活性支持物質は不要である。不活性支持体にて触媒が希釈するのを回避するために、これら触媒では担体を用いなかつた。

触媒DとEとにおいては、二酸化スズの小粒子を用いたので、表面積の広い支持体をこの発明によつて使用した。

A 3平方メートル毎グラム比表面積の二酸化スズ5gを100mlの水に2.5gの MoO_3 と共に懸濁させた。そのサスペンションを濾過し、洗浄し450℃にて乾燥した。それから後、触媒を475℃にて反応器内で蒸気16時間処理した。二酸化スズの粒子の平均直径は 2×10^5 Å ユニットであつた。

B 3平方メートル毎グラムの比表面積の二酸化スズ5gを450℃の温度で45時間かけて $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ と共に蒸気を通して反応器中で $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ に支持した。

C 粒状スズを硝酸を用いて処理して25平方メートル毎グラムの比表面積の二酸化スズを得た。これを乾燥し、最後に500℃にて加熱した。電子顕微鏡で調べたところ二酸化スズの平均直径は250 Å ユニットであつた。ついで二酸化スズを反応器内に $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ と共に450℃の温度で40時間通して $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ に付着させた。

D 75gの「エーロシル(Aerosil) — 商標名、西独デブサ社の製品で、四塩化珪素をフレーム加水分解して製した二酸化珪素」を

4

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の11.4gにて溶液に浸透させた。アンモニアを用いてそのpH値を7にした。そして MoO_3 を20g添加した。次でサスペンションを濾過し、乾燥して、450℃の温度でカ焼した。その生成物を分析したところ SnO_2 4.2%; MoO_3 20.4%; SiO_2 75.4%であつた。二酸化スズ粒子ははげしく混晶され、混晶体の大きさは100 Å ユニット以上であつた。混晶体はモリブデン化合物の単分子層でおおわれていた。

E 水1リットル中 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を11.4gとした溶液中に「エーロシル」75gを懸濁させて、この発明による触媒を製した。19.4gの尿素を添加し、次でそのサスペンションをはげしくかくはんしながら沸とうしてpH値が7になるようにした。サスペンションがすっかり冷却してから、20gの MoO_3 をかきまぜながら添加した。次でサスペンションを濾過して500mlの水を用いて洗浄した。洗浄した物質を550℃の温度でカ焼した。

電子顕微鏡にて調べたところ酸化スズが平均10 Å ユニットの大きさの粒子として支持物質に均等に付着していることが判つた。これらの粒子は SnO_2 4%; MoO_3 20%; SiO_2 75%の組成のモリブデン化合物の単分子層でおおわれていた。

触媒A、BおよびEを用いてプロピレンの転化率が低く触媒の温度を高くして酸素と蒸気との存在中でプロピレンからアセトンを製した。その結果は表Iに示す。

30

表 I

触 媒	A	B	E
触媒表面の平均温度 °C	348	342	350
プロピレンの転化率 %	5.2	4.5	1.1
選 択 度 %			
COとCO ₂ への分解	7	10	—
アセトン	43	30	65
酢 酸	37	49	9.7
アクロレイン	6	2.5	14
アクリル酸	1	1.5	—
マレイン酸	2	4	—
アセトアルデヒド	4	3	11

触媒Eの高活動度にかんがみて、触媒AとBにて得られる転化率に匹敵する低転化率を得るためには、触媒AとBとに用いた接触時間の約10の関数だけ接触時間を極めて短くしなければならな

* 触媒による転化率は4乃至5倍低いものであることが判る。

25 状態で触媒CとEとを用いて行つた類似の実験の結果を表IIに示す。

表 II

触 媒	C	E
触媒表面の平均温度 °C	272	275
プロピレンの転化率 %	5.0	4.8
選 択 度 %		
COとCO ₂ への分解	19	9.1
アセトン	47	81
酢 酸	24	4.6
アクロレイン	0.2	—
アクリル酸	0.6	0.5
マレイン酸	4	—
アセトアルデヒド	5	5

プロピレンの転化率を高くし触媒温度を高くし * に示す。
て触媒DとEとを用いて行つた実験の結果を表Ⅲ *

表 Ⅲ

触 媒	D	E
触媒表面の平均温度 ℃	340	340
プロピレンの転化率 %	85	97
選 択 度 %		
COとCO ₂ への分解	29.5	21.8
アセトン	4.7	21.4
酢 酸	49.5	42.5
アクロレイン	2.4	3.7
アクリル酸	1.2	0.2
マレイン酸	9.4	6.1
アセトアルデヒド	3.5	4.6

- 以上の実験から次のことが判る。すなわち、
- 1 SnO₂を酸化モリブデンに支持させた場合には結果になんの影響もおよぼさない。したがつて触媒Aは表Ⅰでは触媒Bに比較する。
 - 2 化学組成が全く同一の触媒でも同一の結果をまねくものではない。すなわち、「エーロジル」に浸漬した表Ⅲの触媒Dは、SnO₂を「エーロジル」支持物質に平均直径10 Åユニットの粒子として付した触媒Eに比較する。
 - 3 表Ⅲに示すように、転化率が触媒E(97%)の方が触媒D(85%)より相当に高いのにアセトンの生成率は約4倍である。
 - 4 プロピレンの転化率に従つて、COとCO₂への分解と酢酸の形成率は他の触媒より触媒Eを用いた買合の方が可成り低い。とくに転化率の低い場合は、それがより顕著である。
 - 5 プロピレンの転化率に従つて、アセトンの形成についての選択度ははなはだしく異なる。そして転化率の低い場合も、また高い場合も、共に触媒Eの方が他の触媒よりすぐれている。それは表ⅠとⅡとを表Ⅲと比較してみれば判る。
 - 6 とくに低温度において触媒Eの選択度は表Ⅱで判るように、とくにすぐれている。

Ⅱ ブテンからメチルエチルケトン(ブタノン)の製造

これらの実験においては、空気と蒸気と共にブテンを反応器中にある触媒上に通した。その実験によつて変えた反応条件は後に詳述する。できた反応生成物を分析し、とくにブタノン、アセトアルデヒド、酸の収量および燃焼生成物COとCO₂の収量の調査に注意を払つた。

触媒はこの発明に従つてつくつた。使用した触媒中の一種は次のようにして製した。すなわち、74 gの「エーロジル」を水1ℓにつき15.0 gのSnCl₄ 5 a qの溶液中に懸濁した。次で、25 gの尿素を添加し、それから後、サスペンションをはげしくかきまわしてpH価が7になるまで沸とうした。サスペンションが冷えてから、かきまわしながら20 gのMoO₃を添加した。サスペンションをフィルタに通し500 mlの水で洗浄した。最後に、水洗した物質を450℃にてカ焼した。電子顕微鏡にて調べたところ、酸化スズは平均直径10 Åユニットの粒子状をなして「エーロジル」に均等に分布していた。450℃の温度で16時間触媒に蒸気を通すことによつて前記粒子はモリブデン化合物の単分子量層でおお

われた。これらの状態において、酸化モリブデン *%が MoO_3 , 77.8%が SiO_2 。
 は揮発し、酸化スズに付着する。分析の結果は次 類似の方法にて実験に用いた他の触媒を製した。
 の通りである。すなわち7.4%が SnO_2 , 15.3 * 実験の結果は表A乃至Eに示す。

表 A

実験番号	52	80
ブテン	1	2
ブテン：空気：蒸気	1 : 14 : 9	1 : 16 : 11
触媒温度 (℃)	228	224
触媒についての SnO_2 (%)	7.4	7.4
表面速度 (時間 ⁻¹)	2200	2390
転化率 (%)	4.5	7.4
選択度 (%)		
CO + CO ₂	18.7	11.8
ブタノン	47.0	52.8
アセトアルデヒド	8.9	11.1
酢酸	13.0	15.1
アセトン	2.8	2.2
メタクロレイン	1.3	0.7
マレイン酸	8.7	5.1
ギ酸	0.2	1.2

11

12

表 B

実験番号	70	69	68	71	75	74	73	76
ブテン	1:15:12	1:17:13	1:15:11 $\frac{1}{2}$	1:15:12	1:14 $\frac{1}{2}$:22	1:14 $\frac{1}{2}$:11	1:15 $\frac{1}{2}$:11	1:15 $\frac{1}{2}$:11 $\frac{1}{2}$
ブテン:空気:蒸気	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
触媒についてのSnO ₂ (%)	153	154	154	152	154	153	154	153
触媒温度 (°C)	650	1370	2560	3900	650	1270	2390	3810
表面速度 (時間 ⁻¹)	1.9	0.87	0.51	0.42	2.15	1.08	0.89	0.84
転化率 (%)								
選択度 (%)								
CO+CO ₂	19.0	—	—	—	4.95	8.2	9.1	6.2
ブタノン	71.5	87.5	82.5	89.0	82.4	76.3	76.6	84.0
アセトアルデヒド	2.2	2.1	1.6	1.7	7.7	8.25	7.6	5.3
酢酸	3.9	6.1	10.2	5.5	3.0	4.9	4.4	2.6
アセトン	—	—	—	—	0.7	0.55	0.5	0.9
メタクロレイン	2.2	2.5	2.4	2.4	—	—	—	—
マレイン酸	1.0	1.4	2.6	1.4	1.0	1.5	1.4	0.8
ギ酸	0.2	0.3	0.7	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2

13

14

表 O

	43	45	47	48	49	77	78	79	80	81
ブテン	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2
ブテン：空気：蒸気	1:14:6	1:14:6	1:14:6	1:14:6	1:14:6	1:15:9 $\frac{1}{2}$	1:15:9 $\frac{1}{2}$	1:15:9 $\frac{1}{2}$	1:15:9 $\frac{1}{2}$	1:15:9 $\frac{1}{2}$
触媒についてのSnO ₂ (%)	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
触媒温度 (℃)	155	208	233	254	268	157	179	197	224	259
表面速度 (時間 ⁻¹)	2000	2000	2000	2000	2390	2390	2390	2390	2390	2390
転化率 (%)	0.48	1.42	2.75	5.6	6.4	1.6	3.5	4.1	9.6	11.4
選択度 (%)										
CO+CO ₂	0.0	28.9	29.6	34.4	39.1	0.0	11.4	10.0	35.6	31.0
ブタン	74.0	49.3	40.4	33.6	29.2	86.5	72.5	68.1	89.6	26.8
アセトアルデヒド	2.7	6.3	9.8	18.8	14.1	8.6	8.25	9.05	8.3	10.0
酢酸	14.3	8.7	10.9	9.2	8.0	2.9	4.4	7.4	10.2	20.2
アセトン	0.7	1.7	2.9	8.4	3.5	0.9	1.25	1.75	1.7	2.2
メタクロレイン	2.0	1.8	2.0	2.0	3.0	0.1	0.5	0.5	0.5	1.4
マレイン酸	5.2	2.6	3.4	2.9	2.5	0.9	1.5	2.4	3.4	6.7
ギ酸	1.3	0.6	0.8	0.7	0.6	0.2	0.4	0.6	0.8	1.7

表 D

実験番号	77	128	118
ブテン	2	2	2
ブテン：空気：蒸気	1:15:9 $\frac{1}{2}$	1:15:10 $\frac{1}{2}$	1:16:11 $\frac{1}{2}$
触媒についてのSnO ₂ (%)	7.4	18.0	43.8
触媒温度 (°C)	157	163	158
表面速度 (時間 ⁻¹)	2390	2320	2220
転化率 (%)	1.6	4.6	3.05
選択度 (%)			
CO+CO ₂	0.0	9.0	13.4
ブタノン	86.5	69.5	76.1
アセトアルデヒド	8.6	7.1	5.6
酢酸	2.9	9.8	2.9
アセトン	0.9	0.7	0.8
メタクロレイン	0.1	—	—
マレイン酸	0.9	3.2	1.2
ギ酸	0.2	0.8	0.2

17

18

表 E

実験番号	66	65	64	67	128	133	138
ブテン	1	1	1	1	2	2	2
ブテン：空気：蒸気	1:30:22	1:15 $\frac{1}{2}$:12	1:8.7:7	1:3.6:3.3	1:14 $\frac{1}{2}$:10 $\frac{1}{2}$	1:14 $\frac{1}{2}$:2.4	1:14 $\frac{1}{2}$:0.7
触媒についてのSnO ₂ (%)	7.4	7.4	7.4	7.4	18.0	18.0	18.0
触媒温度(℃)	246	249	252	255	163	163	130
表面速度(時間 ⁻¹)	1310	1320	1380	1620	2320	1560	1470
転化率(%)	16.0	10.8	7.9	3.54	4.6	6.9	1.2
選択共(%)							
CO+CO ₂	29.4	27.2	29.6	20.9	9.0	6.5	0
ブタノン	26.1	32.6	36.2	52.3	69.5	66.0	80.5
アセトアルデヒド	8.8	9.4	8.5	9.9	7.1	13.5	14.4
酢酸	22.9	21.9	17.6	11.4	9.8	8.6	3.2
アセトン	2.2	2.0	2.0	2.4	0.7	2.1	0.6
メタクロレイン	1.2	1.3	1.3	2.4	—	—	—
マレイン酸	6.4	5.5	4.9	—	3.2	2.7	1.0
ギ酸	3.3	0.1	1.2	1.0	0.8	0.7	0.2

19

表AとBとにおいては、ブテン-1とブテン-2から出発した実験の結果が比較される。ブテン-2の反応性はブテン-1の反応性よりも大きい。転化率はブテン-2についての実験の方がはるかに高率であるが、二種の基本物質はブタノンの収量に関するかぎり大した差を示していない。

それゆえ、この発明による方法によりブタノンを製するにはブテン-2から出発することが望ましい。

表Bにおいては、ブテン-1とブテン-2の双方についての空間速度の影響が示してある。空間速度が低いと転化率が増す。ブテン-2の場合では、転化率に伴ってCOとCO₂の形成は顕著に増加していない。しかしブテン-1の場合では、前記COとCO₂との形成がはつきりと増している。

表Cは数多の実験についての触媒温度の影響を示している。ブテン-1とブテン-2との双方とも、温度の増加に伴って転化率が増している。このことはブタノンの収量の低下とCOとCO₂の収量の増加を伴っている。高温域では、ブテン-1はアセトアルデヒドを多量に生ずるが、ブテン-2の場合では、酢酸の収量が増す。この発明によれば、ブテンからブタノンおよびアセトアルデヒドの双方またはその一方を製するには125乃至800℃の間に触媒表面の平均温度をすれば良い効果が得られる。ブタノンを主生成物にしようとするときには、温度範囲を125乃至200℃とすることが望ましい。生成物としてアセトアルデヒドを得ようとするときには、200℃以上の温度とすることが望ましい。

表Dは触媒中の二酸化スズ含量の影響を示すものである。触媒中に二酸化スズを18.0乃至43.8%含有する場合は、二酸化スズの含量が7.4%の触媒の場合よりもその転化率がはるかに

20

高い。二酸化スズを18.0%含有する触媒を用いて転化率を幾らか高くするには反応温度を幾分か高くする。この場合には触媒中二酸化スズの含量が43.8%の場合158℃とするのに対して163℃とする。他の実験におけるように、転化率が増すとブタノン収量がやや低下する。

表Eはブテン対空気対蒸気の比の影響を示す。ブテン-1の場合には、蒸気の使用量が増すに従って転化率が増す。しかし酢酸の収量はブタノンの収量を犠牲にして増している。使用蒸気量の関数としてのブテン-2の転化率は蒸気量が少いときに最大値である。反応温度が低くければ、使用蒸気量は供給するブテン量より少く、ブタノンの形成についての高選択度を呈する。この発明による方法を産業に応用すれば生成物の生産を再循環して熱損失を抑制することができる。

特許請求の範囲

1 モリブデンの酸化物とスズの酸化物とから成り、前記スズの酸化物の直径を50Å以下の粒子として支持体物質に均等に分布させたことを特徴とする酸素と蒸気を用いてオレフィンからケトンを製するための触媒。

2 スズ、イオンを含有する水溶液に微細に分割された熱安定触媒支持物質と前記溶液中で水酸基イオンを得ることのできる物質とを懸濁し、水酸基イオンを溶液中で得る速度を沈殿処理中を通じて低速に制御し、沈殿物が特定の担体上に形成されて溶液中に形成することのないようにし、攪拌を制御して水酸基イオンの濃度を溶液全体について均等にし、次いで負荷支持物質のサスペンションにモリブデンの塩を加え、最終負荷触媒支持物質を液体から分離、分離した触媒を乾燥し、カ焼することから成る前記第1番目の発明に記載の触媒の製法。